

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-292633

(43)Date of publication of application : 15.10.2003

(51)Int.Cl.

C08J 5/06  
// C08L101:00

(21)Application number : 2002-093930

(71)Applicant : TOHO TENAX CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.2002

(72)Inventor : ONISHI YUKI  
SUZUKI YOSHINOBU  
NISHIMURA ISAO  
UMEMOTO SADATAKA

(54) CARBON FIBER STRAND, AND CARBON FIBER REINFORCED UNSATURATED MATRIX RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a carbon fiber strand which excels in the adhesion to an unsaturated matrix resin, excels in the properties of a carbon fiber reinforced composite material, and industrially excels in the moldability of the composite material, and a carbon fiber reinforced unsaturated matrix resin.

SOLUTION: The carbon fiber strand for the unsaturated matrix resin contains  $\geq 30$  mass% vinyl ester resin and a sizing agent adhering thereto, and has a flatness (width-to-thickness) ratio in running at a tension of 200 gf of 25-70, and the unsaturated matrix resin is reinforced with the above fiber strand.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-292633  
(P2003-292633A)

(43) 公開日 平成15年10月15日 (2003. 10. 15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 J 5/06	C F E	C 0 8 J 5/06	C F E 4 F 0 7 2
	C F C		C F C
// C 0 8 L 101:00	Z A B	C 0 8 L 101:00	Z A B

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-93930 (P2002-93930)

(22) 出願日 平成14年 3 月29日 (2002. 3. 29)

(71) 出願人 000003090

東邦テナックス株式会社

東京都文京区本郷二丁目38番16号

(72) 発明者 大西 祐輝

静岡県駿東郡長泉町上土狩234 東邦テナックス株式会社内

(72) 発明者 鈴木 慶宜

静岡県駿東郡長泉町上土狩234 東邦テナックス株式会社内

(74) 代理人 100083688

弁理士 高畑 靖世

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素繊維ストランド、及び炭素繊維強化不飽和マトリックス樹脂

(57) 【要約】

【課題】 不飽和マトリックス樹脂との接着性に優れ、炭素繊維強化複合材料の物性に優れ、工業的に複合材料成形性に優れた炭素繊維ストランド、並びに、炭素繊維強化不飽和マトリックス樹脂を提供する。

【解決手段】 ビニルエステル樹脂を30質量%以上含むサイズ剤が付着されてなる不飽和マトリックス樹脂用の炭素繊維ストランドであって、テンション200gf時における走行時扁平率（幅／厚み）が25～70である炭素繊維ストランド、並びに、前記繊維ストランドによって強化された不飽和マトリックス樹脂。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビニルエステル樹脂を30質量%以上含むサイズ剤が0.3～5.0質量%付着されてなる不飽和マトリックス樹脂強化用の炭素繊維ストランドであって、5m/分の速度でテンション200gf時においてローラー掛けした後の走行時扁平率（幅/厚み）が25～70である炭素繊維ストランド。

【請求項2】 炭素繊維ストランドが1000～5000本の炭素繊維フィラメントからなる請求項1に記載の炭素繊維ストランド。

【請求項3】 炭素繊維ストランドの風合い度が150～1500gf/mm<sup>2</sup>である請求項1に記載の炭素繊維ストランド。

【請求項4】 炭素繊維ストランドのスチレン溶媒中の分散不良度が10000本の炭素繊維フィラメント当たり3～50である請求項1に記載の炭素繊維ストランド。

【請求項5】 ビニルエステル樹脂がビス系メタクリル型ビニルエステル樹脂である請求項1に記載の炭素繊維ストランド。

【請求項6】 炭素繊維ストランドを構成する炭素繊維の、X線光電子分光法により測定される表面酸素濃度比O/Cが0.1～0.3である請求項1に記載の炭素繊維ストランド。

【請求項7】 請求項1乃至6の何れかに記載の炭素繊維ストランドによって強化されてなる炭素繊維強化不飽和マトリックス樹脂。

【請求項8】 不飽和マトリックス樹脂が不飽和ポリエステル樹脂又はビニルエステル樹脂であり、引抜成形用に供されてなる請求項7に記載の炭素繊維強化不飽和マトリックス樹脂。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、樹脂強化用炭素繊維、及び前記炭素繊維によって強化された、不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂等の不飽和マトリックス樹脂に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 炭素繊維は他の繊維と比較し、強度や弾性率が高く、軽いという特徴を有するため、航空宇宙産業を始めとし、各種の産業に利用されている。また、主に熱可塑性樹脂や本発明に関連する熱硬化性樹脂をマトリックス樹脂とする複合材料の強化材として使用されている。

【0003】 熱硬化性樹脂をマトリックス樹脂とする複合材料を製造する方法としては、中間基材であるプリプレグを用いて賦形成型する方法の外、引抜成形、レジントランスファーモールドイング（RTM）法、フィラメント・ワインディング（FW）法、シート・モールドイング・コンパウンド（SMC）法、バルク・モールドイ

ング・コンパウンド（BMC）法、ハンドレイアップ法などがある。

【0004】 熱硬化性のマトリックス樹脂としてはエポキシ樹脂のほか、不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂等の不飽和マトリックス樹脂が使用される。

【0005】 不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂は一般的にスチレン等の重合性モノマーと共に使用され、エポキシ樹脂に比べ粘度が低いことや硬化速度が速く、RTMや引抜成形によって製造される複合材料のマトリックス樹脂として広く利用されている。

【0006】 しかしながら、不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂をマトリックス樹脂とした複合材料の強化材として、従来のエポキシ樹脂サイズ剤を付与した炭素繊維を使用した場合、得られる複合材料における物性が、エポキシ樹脂をマトリックス樹脂とした複合材料と比較して低い場合がある。具体的には諸物性のうち、炭素繊維と、不飽和ポリエステル樹脂又はビニルエステル樹脂との接着性、特に剪断強度がエポキシ樹脂に比較して低く、複合材料としては実用し難いものとなる場合がある。

【0007】 炭素繊維と不飽和マトリックス樹脂との接着性を向上させる技術としては、ビニルエステル樹脂を炭素繊維に付着させる方法（特公昭62-18671号公報）、不飽和基を有するウレタン化合物を炭素繊維に付着させる方法（特開昭56-167715号公報、特開昭63-50573号公報）、末端不飽和基を有するエステル化合物を炭素繊維に付着させる方法（特開昭63-105178号公報）が開示されている。しかし、炭素繊維の形態や表面特性については考慮されていないため、その効果は不十分であった。

【0008】 また、表面官能基量を調整した炭素繊維にイソシアネート基及び末端不飽和基を有する化合物を付着させ、不飽和マトリックス樹脂との接着性を向上させる方法（特開平11-93078）が開示されている。しかし、サイズ剤付着後の炭素繊維形態について考慮していないため、不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂が複合材料のマトリックス樹脂として広く使用される引抜成形の分野において、含浸不良や切断トラブル等が発生しかねないのが現状である。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者は、上記問題を解決するために種々検討しているうちに、炭素繊維の形態をストランド（数百本乃至数万本のフィラメントからなる繊維束）とし、この炭素繊維ストランドの走行時扁平率を所定の範囲とし、且つビニルエステル樹脂を所定量以上含むものをサイズ剤とすることにより、得られる炭素繊維ストランドが不飽和マトリックス樹脂系複合材料に適した強化材となり得ることを知得し本発明を完成するに至った。

【0010】 よって、本発明の目的とするところは不飽

和マトリックス樹脂との接着性に優れ、炭素繊維強化複合材料の物性に優れ、工業的に複合材料成形性に優れた炭素繊維ストランド及び前記繊維ストランドによって強化された不飽和マトリックス樹脂を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明は、以下に記載のものである。

【0012】〔1〕 ビニルエステル樹脂を30質量%以上含むサイズ剤が0.3～5.0質量%付着されてなる不飽和マトリックス樹脂強化用の炭素繊維ストランドであって、5m/分の速度でテンション200gf時においてローラー掛けした後の走行時扁平率（幅/厚み）が25～70である炭素繊維ストランド。

【0013】〔2〕 炭素繊維ストランドが1000～50000本の炭素繊維フィラメントからなる〔1〕に記載の炭素繊維ストランド。

【0014】〔3〕 炭素繊維ストランドの風合い度が150～1500gf/mm<sup>2</sup>である〔1〕に記載の炭素繊維ストランド。

【0015】〔4〕 炭素繊維ストランドのスチレン溶媒中の分散不良度が10000本の炭素繊維フィラメント当たり3～50である〔1〕に記載の炭素繊維ストランド。

【0016】〔5〕 ビニルエステル樹脂がビス系メタクリル型ビニルエステル樹脂である〔1〕に記載の炭素繊維ストランド。

【0017】〔6〕 炭素繊維ストランドを構成する炭素繊維の、X線光電子分光法により測定される表面酸素濃度比O/Cが0.1～0.3である〔1〕に記載の炭素繊維ストランド。

【0018】〔7〕 〔1〕乃至〔6〕の何れかに記載の炭素繊維ストランドによって強化されてなる炭素繊維強化不飽和マトリックス樹脂。

【0019】〔8〕 不飽和マトリックス樹脂が不飽和＊  
走行時扁平率

=走行時炭素繊維ストランド幅(W1)/炭素繊維ストランド厚み(D) (1)

本発明の炭素繊維ストランドは、炭素繊維フィラメントを束ねたものであって、そのフィラメント数は1束当たり1000～50000本が好ましい。

【0026】前記炭素繊維ストランドを構成する炭素繊維は、原料としては特に限定するものではないが、ポリアクリロニトリル(PAN)系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維等が例示できる。これらの炭素繊維のうち、取扱性能、製造工程通過性能に適したPAN系炭素繊維が特に好ましい。ここで、PAN系炭素繊維は、アクリロニトリル構造単位を主成分とし、イタコン酸、アクリル酸、アクリルエステル等のビニル単量体単位を10モル%以内で含有する共重合体を炭素繊維化したものである。

＊ポリエステル樹脂又はビニルエステル樹脂であり、引抜成形用に供されてなる〔7〕に記載の炭素繊維強化不飽和マトリックス樹脂。

【0020】以下、本発明を詳細に説明する。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明の炭素繊維ストランドはサイズ剤が付着されてなり、このサイズ剤はビニルエステル樹脂を30質量%以上含む。このビニルエステル樹脂は末端のみに反応性の不飽和基をもった鎖状高分子化合物であり、例えばエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とにより合成することができる。

【0022】本発明の炭素繊維ストランドに付着されたサイズ剤に含まれるビニルエステル樹脂は特に限定されるものではないが、ビス系メタクリル型ビニルエステル樹脂が靱性に優れることから特に好ましい。ビス系メタクリル型ビニルエステル樹脂としては、例えば共栄社化学株式会社製エポキシエステル3002Mやエポキシエステル3000M等が挙げられる。

【0023】本発明の炭素繊維ストランドは、後述するように5m/分の速度でテンション200gf時においてローラー掛けした後の走行時扁平率が25～70であり、特に30～60が好ましい。走行時扁平率が25未満の場合は、繊維ストランド内部までマトリックス樹脂を含浸させるのが困難であり、特に引抜成形のような走行時に樹脂を含浸させる場合には極めて顕著であるので好ましくない。また、走行時扁平率が70を超える場合は、引抜成形において樹脂浴から次工程のダイスへの樹脂持ち込み量が多くなり、引抜テンションが高くなり、最終的には切断等のトラブルを引き起こしやすくなるので好ましくない。

【0024】ここで走行時扁平率は下記式(1)で定義される。

【0025】

【数1】

【0027】本発明の炭素繊維ストランドを構成する炭素繊維は、マトリックス樹脂との接着性を高めるために、X線光電子分光法により測定される表面酸素濃度比O/Cが0.1～0.3であることが好ましい。

【0028】表面酸素濃度O/Cが0.1未満の場合はマトリックス樹脂との接着性が劣り、複合材料の物性低下の原因となるので好ましくない。一方、表面酸素濃度O/Cが0.3を超える場合は炭素繊維自体の強度が低下するので好ましくない。

【0029】炭素繊維の表面酸素濃度比O/Cを上記範囲にするためには、炭素繊維の製造工程において、炭素化処理終了後、表面処理を施すことが好ましい。

【0030】かかる表面処理は、液相処理、気相処理な

どによる表面処理を挙げることができる。本発明においては、生産性、処理の均一性、安定性等の観点から、液相電解表面処理が好ましい。

【0031】炭素繊維の表面処理を行う程度を管理するための指標としては、X線光電子分光法(XPS)により測定される炭素繊維の表面酸素濃度比O/Cが好ましい。

【0032】O/Cは一例として次の方法によって求めることができる。日本電子株式会社製X線光電子分光器ESCA JPS-9000MXにより、予めサイジング剤を落とした炭素繊維を10-6Paに減圧した測定室に入れ、Mgを対極として電子線加速電圧10kV、10mAの条件で発生させたX線を照射し、炭素原子、酸素原子より発生する光電子のスペクトルを測定し、その面積比を算出する。

【0033】発生する光電子の割合は各元素により異なり、この日本電子株式会社製X線光電子分光器ESCA JPS-9000MXの装置特性による換算係数は2.69である。

【0034】表面処理を経た炭素繊維は、十分に洗浄し電解質を除去した後、前述したサイズ剤を施すことが好ましい。

【0035】サイズ剤の付与は、スプレー法、液浸法、転写法等、既知の方法を採用し得るが、汎用性、効率性、付与の均一性に優れることから、液浸法が特に好ましい。

【0036】炭素繊維ストランドをサイズ剤液に浸漬する際、サイズ剤液中に設けられた液没ローラー又は液没ローラーを介して、開織と絞りを繰り返し、ストランドの芯までサイズ剤を含浸させることが好ましい。

【0037】サイズ剤付与処理は、アセトン等の溶剤にビニルエステルを溶解させた溶液中に炭素繊維を浸漬する溶剤法も可能であるが、乳化剤等を用い水系エマルジョン中に炭素繊維を浸漬するエマルジョン法が人体への安全性及び自然環境の汚染を防止する観点から好ましい。

【0038】また、炭素繊維の取扱性や、耐擦過性、耐毛羽性、含浸性を向上させるため、分散剤、界面活性剤等の補助成分を添加しても良い。更に集束性などをより向上させるために、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、エポキシ樹脂など他の化合物を加えても良い。これらはビニルエステル樹脂を含むサイズ浴に添加してもよく、又は二段階以上に分けて付与しても良い。補助成分の添加量はサイズ剤の付着量の50質量%以下が好ましい。

【0039】サイズ剤の付着量は0.3~5.0質量%が取扱性の点で好ましい。サイズ剤の付着量が0.3質量%未満の場合は、炭素繊維が本発明を満足する不飽和マトリックス樹脂との接着性を得られない外、集束性も劣るので好ましくない。一方、サイズ剤の付着量が5.

0質量%を超える場合は、マトリックス樹脂が炭素繊維ストランドに含浸するのを妨げるので好ましくない。

【0040】サイズ剤付与処理後、炭素繊維ストランドは通常の乾燥工程により、サイズ剤付与時の分散媒であった水の乾燥あるいは溶媒である溶剤の乾燥を行う。乾燥工程は乾燥炉を通過させる方法、過熱したローラーに接触させる方法等、既知の方法を採用し得る。乾燥温度は特に限定されるものではないが、汎用的な水系エマルジョンの場合は通常80℃~200℃に設定される。また、本発明においては、乾燥工程の後、200℃以上の熱処理工程を経ることも可能である。

【0041】本発明の炭素繊維ストランドは、後述する測定方法により得られる風合い度が150~1500gf/mm<sup>2</sup>(1.5~15MPa)であることが好ましい。風合い度が150gf/mm<sup>2</sup>未満の場合は、引抜成形などの工程において、炭素繊維ストランドを支持する支点(ガイドローラー等)の支点間距離が大きいところで、炭素繊維ストランドの部分的なたるみが発生し、巻きつきや切断などトラブルを誘発しやすいので好ましくない。一方、1500gf/mm<sup>2</sup>を超えると炭素繊維ストランドの伸び率が低下することなどにより、マトリックス樹脂の含浸性が低下するので好ましくない。

【0042】本発明における炭素繊維ストランドは、スチレン溶媒中の分散不良度が10000フィラメント当たり3~50であることが好ましい。

【0043】分散不良度が3未満の場合は、不飽和ポリエステルやビニルエステルのような不飽和マトリックス樹脂系の引抜成形やFW成形における樹脂含浸中に炭素繊維ストランドが必要以上に開織し、含浸後以降の集束性が低下し、ガイドローラーやダイス等での単糸切断を伴うトラブルが発生しやすくなるので好ましくない。

【0044】一方、分散不良度が50を超える場合は、不飽和マトリックス樹脂の含浸ムラがおこり、複合材料の物性低下の原因となるので好ましくない。

【0045】炭素繊維ストランドのストランド引張り強度は、4000MPa以上が好ましく、4500MPa以上がより好ましい。

【0046】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

【0047】

【実施例】以下の実施例及び比較例の条件により炭素繊維ストランドを作製した。各炭素繊維ストランドの諸物性値を、以下の方法により測定した。

【0048】<走行時炭素繊維ストランド幅>図1に示す通り、セットしたボビン2より巻取られた炭素繊維ストランド4は、ガイドローラー6、8、10及び12に接触後、イメージセンサー14上を通過させた。その後、ニップローラー16a及び16bにより5m/分の速度で引き取らせた。その際、炭素繊維ストランド4に燃りがかからないように注意し、また、ガイドローラー

6と、ニップローラー16a及び16bとの間における炭素繊維ストランドのテンションが200gf(2N)になるよう調整した。テンション等が安定した時点でイメージセンサーの読み取りを開始した。読み取りは2秒間隔で1分間行い、読み取り値の平均を走行時炭素繊維ストランド幅(W1)とした。

【0049】イメージセンサーは、株式会社キーエンス社製(センサーヘッドVG-035、コントローラーVG-300)のものを使用した。

【0050】<静止時炭素繊維ストランド幅>4cm長に切断した炭素繊維ストランドを5束用意し、上記のイメージセンサーで各炭素繊維ストランドの幅を測定し、その平均値を静止時炭素繊維ストランド(W2)とした。

【0051】<炭素繊維ストランド厚み>走行時炭素繊維ストランド幅測定終了後、図1に示す装置の駆動を停止させ、ガイドローラー6と、ニップローラー16a及び16bとの間における炭素繊維ストランドの任意の5\*

$$\text{風合い度} [\text{gf/mm}^2] = \frac{(F) \times (S)}{(W2) \times (D)^2} \quad (2)$$

F: ハイドロメーターの測定値 [gf]

S: スリット幅 (=5mm)

W2: 静止時炭素繊維ストランド幅 [mm]

D: 炭素繊維ストランド厚み [mm]

上記測定値等から、風合い度は上記式(2)で算出した。

【0054】<スチレン溶媒中の分散不良度>炭素繊維ストランドを3mm長に切断し、界面活性剤0.5質量%を含むスチレン溶媒10mlの入った100mlビーカーに投入した。このビーカーは、超音波洗浄機(本多電子株式会社製3周波超音波洗浄機 型式W-133)にて45kHzの超音波を10秒間付与した。その後、光学顕微鏡にて20倍の倍率で観察し、炭素繊維フィラメント同士が絡んだ等の未分散部分の個数を数えた。その個数値を10000本のフィラメント当たり換算した値を求め、この換算値を分散不良度とした(例えば12000本のフィラメントからなる炭素繊維ストランドを測定した場合は未分散部分の個数を1.2で除した。)

【0055】<引抜試験>ビニルエステル樹脂(昭和高分子社製リボキシR-806)100部、過酸化剤硬化剤(日本油脂製パーキアールO)2部に調整されたマトリックス樹脂を樹脂浴(長さ:400mm、幅:120mm、高さ:100mm)に適量投入した。30cm長に切断した炭素繊維ストランドを適度な本数、平行に束ね(以下サンプル束という)、両端を市販の炭素繊維ストランド(東邦テナックス社製ベスファイト、12000フィラメント、引張強度3900MPa、引張弾性率235GPa)にて縛り固定する。この内、片端に関し

\* 箇所の厚みを厚みゲージ(株式会社ミットヨ製厚みゲージNo. 2050F)を用いて測定し、その平均値を炭素繊維ストランド厚み(D)とした。

【0052】<風合い度>風合い度は大栄科学精器製作所(株)製ハイドロメーター 型式: HOM-2を用いて以下の条件で測定した。

測定サンプル: 20cm長の炭素繊維ストランド  
スリット幅: 5mm (S)

測定方法: サンプルをスリットと直角及びサンプル中央部がスリット上になるように試料台に載せた。次に幅1mm、長さ200mmの金属プレートでこのサンプルをスリット間に深さ10mmまで10mm/secの速さで押し込み、このときの金属プレートに負荷する最大荷重を測定した。測定は指示計の示す値を読む、測定は5回行い、その平均値を測定値(F)とした。

【0053】

【数2】

$$(F) \times (S) \\ (W2) \times (D)^2$$

ては固定に使用している市販の炭素繊維ストランド1束(以下誘導糸とする)を予め絞りガイド及び筒状の金型(内容 断面: 10mm×3mm、長さ300mm)を通過させておいた。サンプル束を樹脂浴長さ方向と平行に浸漬させ、30秒浸漬後、サンプル束が金型内に収まるよう誘導糸を引っ張った。その後、誘導糸を切断、除去した。尚、サンプル束を形成する炭素繊維ストランドの本数は炭素繊維単繊維の断面積及び炭素繊維ストランドのフィラメント数により決めた(炭素繊維体積含有率Vfが60%になるように調整した)。以上の引抜試験から、

○: 特に問題なし △: 絞りガイドや金型入口で毛羽塊が発生した ×: 誘導中に誘導糸が切断した

上記の引抜性の指標に基づいて、引抜性を評価した。

【0056】<層間剪断強度(ILSS)>上記のサンプル束が充填された金型を150℃雰囲気のオーブン中に7分間入れ、マトリックス樹脂を硬化させた。離型した成型物からJISK7078に準拠した試験片を作製し、同規定に準拠してILSSの測定をした。

【0057】<濡れ性>上記成型物の内、ILSS測定に用いない部分を曲げ試験的破壊し、破断面のSEM観察を行い、

◎: 繊維表面のほぼ全面に樹脂が付着 ○: 繊維表面の大半に樹脂が付着

△: 繊維表面の一部に樹脂が付着 ×: 繊維表面への樹脂付着がほとんど観察できない

上記の濡れ性の指標に基づいて、濡れ性を評価した。

【0058】実施例1~5、比較例1~2

X線光電子分光法により測定される炭素繊維の表面酸素

濃度比O/Cが0.2である未サイジングの炭素繊維ストランド（東邦テナックス社製ベسفایت、12000フィラメント、引張強度4800MPa、引張弾性率240GPa）をビスフェノールA系メタクリル型ビニルエステル樹脂（共栄社化学社製エポキシエステル3000M）100部をポリオキシエチレンスチレン化フェノールエーテル40部で乳化した水エマルジョンが入ったサイジング浴に連続的に浸漬させた後、水分を乾燥除去し、炭素繊維ストランドを得た。その際、浴濃度、乾燥温度、サイジング方法を調整することにより、表1に挙げる炭素繊維ストランドを得た。これらの炭素繊維ストランドを用いて、上記に挙げた各種評価試験を行った。その結果を表1にまとめて示した。

【0059】サイジング方法は、図2、3、4、5及び6でそれぞれ示されるA法、B法、C法、D法及びE法を適宜用いた。

表1

	実施例No					比較例No	
	1	2	3	4	5	1	2
浴中サイズ剤濃度 (g/L)	17	29	32	22	22	20	20
乾燥温度 (°C)	120	120	120	100	160	120	200
サイジング方法	A	E	A	B	E	C	D
サイズ剤付着量 (質量%)	0.7	1.6	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0
走行時炭素繊維ストランド幅(mm)	6.7	7.1	6.0	6.3	8.2	5.3	10.5
静止時炭素繊維ストランド幅(mm)	6.2	5.7	5.5	5.8	7.5	4.9	10.3
炭素繊維ストランド厚み (mm)	0.16	0.15	0.16	0.20	0.15	0.22	0.14
走行時扁平率 (%)	42	47	38	32	55	24	75
風合い度 (gf/mm <sup>2</sup> )	536	741	817	388	948	486	2551
分散不良度	21	32	41	9	36	46	82
引抜性	○	○	○	○	○	○	×
濡れ性	○	◎	◎	○	◎	△	○
ILSS (MPa)	80	83	85	81	86	76	80

## 実施例6

X線光電子分光法により測定される炭素繊維の表面酸素濃度比O/Cが0.2である未サイジングの炭素繊維ストランド（東邦テナックス社製ベسفایت、12000フィラメント、引張強度3900MPa、引張弾性率235GPa）を、ビスフェノールA系メタクリル型ビニルエステル樹脂（共栄社化学社製エポキシエステル3002M）100部をポリオキシエチレンスチレン化フェノールエーテル50部で乳化した濃度20g/lの水エマルジョンが入ったサイジング浴に連続的に浸漬させた。その後、水分を120℃にて乾燥除去し（サイジング方法：B法）、サイズ付着量0.9%、走行時扁平率32、風合い度454gf/mm<sup>2</sup>、分散不良度12の炭素繊維ストランドを得た。この炭素繊維ストランドを

\*【0060】図2、3、4、5及び6のそれぞれのサイジング方法において、炭素繊維ストランド22、32、42、52及び72は、ガイドローラー24、34、44、54及び74を経て、サイジング浴26、36、46、56及び76に連続的に浸漬させた。その後、必要に応じ、絞りローラー28、30、38、58及び78、並びに、ヒートローラー60、62、64、66、80及び82を経て、乾燥炉へ搬送した。

【0061】表1の結果に示すように、実施例1乃至6は何れも満足な結果が得られた。しかし、比較例1は炭素繊維ストランドの走行時扁平率が低く、濡れ性が△等、満足な結果は得られなかった。比較例2は炭素繊維ストランドの走行時扁平率、風合い度、及び分散不良度が高く、引抜性が×等、満足な結果は得られなかった。

【0062】

【表1】

用いて引抜試験を行ったところ、引抜性は○、ILSSは78MPa、濡れ性は○と満足する結果となった。

【0063】比較例3

X線光電子分光法により測定される炭素繊維の表面酸素濃度比O/Cが0.2である未サイジングの炭素繊維ストランド（東邦テナックス社製ベسفایت、12000フィラメント、引張強度4800MPa、引張弾性率240GPa）を、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製エビコート1001）100部をPO/EOPリエーテル30部で乳化した濃度25g/lの水エマルジョンが入ったサイジング浴に連続的に浸漬させた。その後、水分を120℃で乾燥除去し（サイジング方法：A法）、サイズ付着量1.3%、走行時扁平率30、風合い度1423gf/mm<sup>2</sup>、分散

不良度34の炭素繊維ストランドを得た。この炭素繊維ストランドを用いて引抜試験を行ったところ、引抜性は○、ILSSは74MPa、濡れ性は×とマトリックス樹脂との接着性が満足な結果ではなかった。

#### 【0064】比較例4

X線光電子分光法により測定される炭素繊維の表面酸素濃度比O/Cが0.2である未サイジングの炭素繊維ストランド（東邦テナックス社製ベスファイト、12000フィラメント、引張強度4800MPa、引張弾性率240GPa）を、ウレタン変性エポキシ樹脂（DIC社製N320）の20g/l水溶液が入ったサイジング浴に連続的に浸漬させた。その後、水分を120℃で乾燥除去し（サイジング方法：E法）、サイズ付着量0.6%、走行時扁平率61、風合い度425gf/m<sup>2</sup>、分散不良度28の炭素繊維ストランドを得た。この炭素繊維ストランドを用いて引抜試験を行ったところ、引抜性は△、ILSSは72MPa、濡れ性は×と満足な結果ではなかった。

#### 【0065】

【発明の効果】本発明の炭素繊維ストランドは不飽和マトリックス樹脂との接着性に優れるため、物性が優れた炭素繊維強化不飽和マトリックス樹脂複合材料を得ることが可能である。特に引抜成形においては、含浸性、引抜性に優れ、成形時のトラブル発生を防止するという利点がある。

\*

#### \*【図面の簡単な説明】

【図1】炭素繊維ストランドの走行時扁平率を測定するための試験機の一例を示す概略説明図である。

【図2】炭素繊維ストランドのサイジング方法：A法を示す概略説明図である。

【図3】炭素繊維ストランドのサイジング方法：B法を示す概略説明図である。

【図4】炭素繊維ストランドのサイジング方法：C法を示す概略説明図である。

10 【図5】炭素繊維ストランドのサイジング方法：D法を示す概略説明図である。

【図6】炭素繊維ストランドのサイジング方法：E法を示す概略説明図である。

#### 【符号の説明】

2 ボビン

4 炭素繊維ストランド

6、8、10、12 ガイドローラー

14 イメージセンサー

16a、16b ニップローラー

20 22、32、42、52、72 炭素繊維ストランド

24、34、44、54、74 ガイドローラー

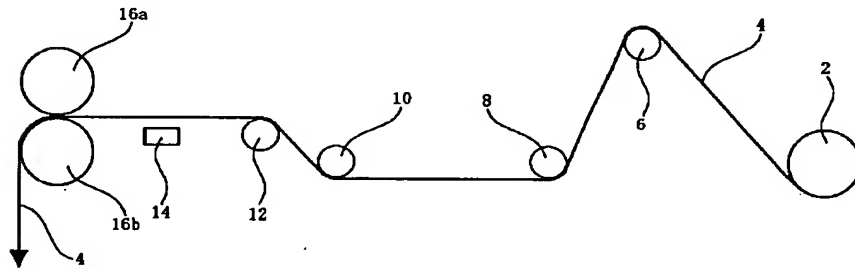
26、36、46、56、76 サイジング浴

28、30、38、58、78 絞りローラー

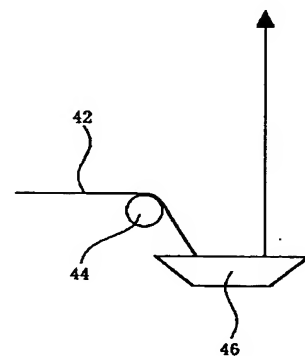
60、62、64、66、80、82 ヒートローラー

ー

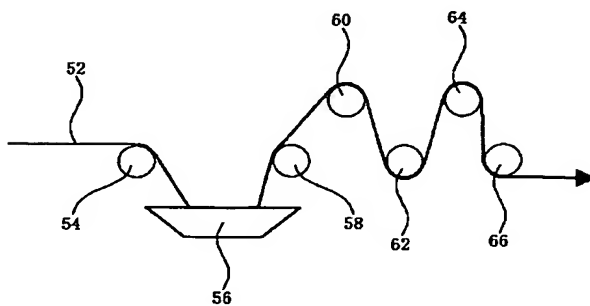
【図1】



【図4】

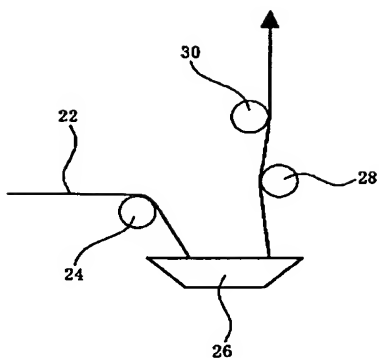


【図5】

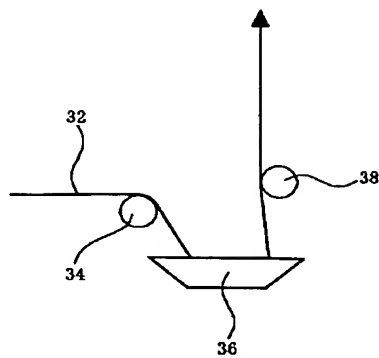




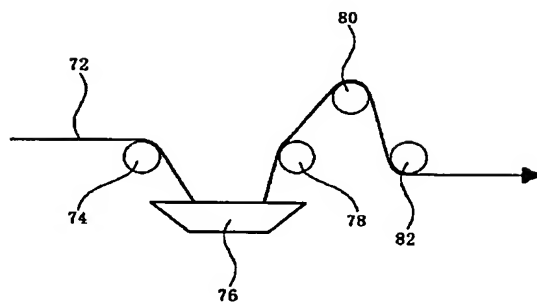
【図2】



【図3】



【図6】




---

フロントページの続き

(72)発明者 西村 功  
静岡県駿東郡長泉町上土狩234 東邦テナ  
ックス株式会社内

(72)発明者 梅元 禎孝  
静岡県駿東郡長泉町上土狩234 東邦テナ  
ックス株式会社内

-F ターム(参考) 4F072 AA04 AA07 AB10 AB14 AB15  
AB17 AB22 AC05 AC14 AD08  
AD23 AD38 AK17